

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
POUR OBTENIR
LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

3^e cycle Discipline : CHIMIE
Spécialité : CHIMIE APPLIQUÉE
Mention : SPECTROCHIMIE

PAR

Gérard BÉCHAZ

Licencié ès-sciences

ETUDE DES REGIMES TRANSITOIRES EN CATHODOLUMINESCENCE

Soutenue le 10 mai 1965, devant la Commission d'examen

MM. Ch. EYRAUD, président

J. D'INCAN	}	examineurs
F. DAVOINE		
P. PINARD		

AUDIN & C^{ie}

3, rue Marius-Audin, Lyon

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553416_0053

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR
LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

3^e cycle Discipline : CHIMIE
Spécialité : CHIMIE APPLIQUÉE
Mention : SPECTROCHIMIE

PAR
Gérard BÉCHAZ
Licencié ès-sciences

ETUDE DES REGIMES TRANSITOIRES EN CATHODOLUMINESCENCE

Soutenue le 10 mai 1965, devant la Commission d'examen

MM. Ch. EYRAUD, président

J. D'INCAN
F. DAVOINE
P. PINARD

} examinateurs



AUDIN & C^{ie}
3, rue Marius-Audin, Lyon

1965

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale

Professeurs

MM. WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
D'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
M. GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

-:-:-

Ce travail a été réalisé dans le Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Nous assurons son Directeur, Monsieur le Professeur R. BERNARD, de toute notre gratitude.

Monsieur le Professeur Charles EYRAUD a suivi le développement de cette thèse dans le cadre du Troisième Cycle de Chimie Appliquée qu'il dirige et nous a fait l'honneur d'accepter la Présidence du Jury. Qu'il soit assuré de notre respectueuse reconnaissance.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à Monsieur le Professeur J. D'INCAN qui a bien voulu s'intéresser à cette étude et participer à notre Jury de Thèse.

C'est Monsieur le Professeur F. DAVOINE, Chef du Service de Physique de la Matière qui a suivi, pas à pas, le développement de ce travail. Nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer ici notre profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à nos recherches et pour le soutien qu'il nous a accordé par ses conseils et ses suggestions, toujours exprimés avec une constante cordialité.

Nous assurons de notre grande reconnaissance, Monsieur P. PINARD, Maître de Conférences, dont la contribution à toutes les phases de ce travail nous a été extrêmement précieuse.

Nous remercions très vivement Monsieur R. GAUTHIER, Maître-Assistant, pour son aide permanente et amicale, apportée avec la plus parfaite gentillesse.

Enfin, nous ne saurions oublier tous nos camarades de laboratoire, Assistants et Techniciens, dont la collaboration nous a été des plus utiles.

I N T R O D U C T I O N

Lorsqu'une substance est soumise à l'impact d'un faisceau d'électrons, elle restitue parfois une partie de l'énergie incidente sous forme de photons : c'est le phénomène de cathodoluminescence.

Différentes méthodes peuvent être mises en oeuvre pour l'étudier : la microscopie à balayage s'avère une des plus précieuses et cette technique a été développée, dans ce but, depuis plusieurs années.

Toutefois, elle présente l'inconvénient de ne fournir, sur la réponse de la surface irradiée, que des renseignements visuels, donc qualitatifs. De diverses manières, on s'efforce actuellement de lui conférer un caractère quantitatif et notre travail constitue une des expérimentations orientées en ce sens.

Une étude antérieure ⁽²⁾ avait permis de constater que, soumises à une irradiation électronique pulsée, certaines substances telles que les halogénures alcalins présentaient des variations de luminescence au cours du temps.

Quelques essais préliminaires nous ont amené à déceler deux effets distincts :

- une évolution lente de la luminescence de toute zone ponctuelle soumise à une irradiation pulsée pendant un temps assez long (plusieurs secondes).
- une évolution très rapide de l'intensité lumineuse émise à l'établissement ou à l'arrêt de chaque excitation.

Nous avons alors été conduit à réaliser deux dispositifs différents adaptés à chacune de ces observations et nous avons cherché à déterminer la durée des "régimes transitoires", c'est-à-dire aussi bien le "temps d'établissement" ou "temps de montée" de la luminescence que le "temps de déclin" ou "d'extinction".

De nombreuses substances ont été l'objet d'investigations, mais nous avons mis en évidence des évolutions particulièrement intéressantes sur les halogénures alcalins et le Sulfure de Cadmium.

Dans l'étude de ces corps, nous nous sommes efforcé de dégager l'influence, sur la durée de ces régimes transitoires, de divers facteurs tels que :

- l'intensité de l'irradiation électronique,
- la durée de cette irradiation,
- la température.

En nous appuyant sur des résultats obtenus par d'autres chercheurs du laboratoire ou publiés par différents auteurs, nous avons ensuite tenté d'interpréter le comportement de ces substances cathodoluminescentes.

-:-:-:-

lère Partie

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

CHAPITRE I - PRINCIPE GENERAL DE L'INSTALLATION

Notre dispositif expérimental représenté par la figure 1 comprend, essentiellement, les deux éléments suivants :

A - SONDE ELECTRONIQUE

a) Un faisceau d'électrons émis par une cathode chaude est focalisé sur l'objet à examiner au moyen d'une lentille magnétique de distance focale égale à 60 mm. Son centrage s'effectue par l'intermédiaire de trois poussoirs disposés à 120°.

b) L'ensemble de pompage, constitué par une pompe primaire et une pompe à diffusion d'huile, permet d'atteindre, dans l'enceinte, une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure.

c) L'échantillon est placé dans une cavité située au milieu d'un porte-objet spécial composé d'un tube de laiton de 8 mm de diamètre traversant l'enceinte à vide de part en part.

Deux sas, formés par des joints de néoprène, évitent de produire une entrée d'air trop importante au moment du changement d'objet. Cette opération peut ainsi s'effectuer sans fermer la vanne de la pompe à diffusion. De plus, il est possible de bombarder l'échantillon sous une incidence quelconque par rotation du porte-objet autour de son axe horizontal, le déplacement de la plage examinée s'obtenant par simple translation latérale.

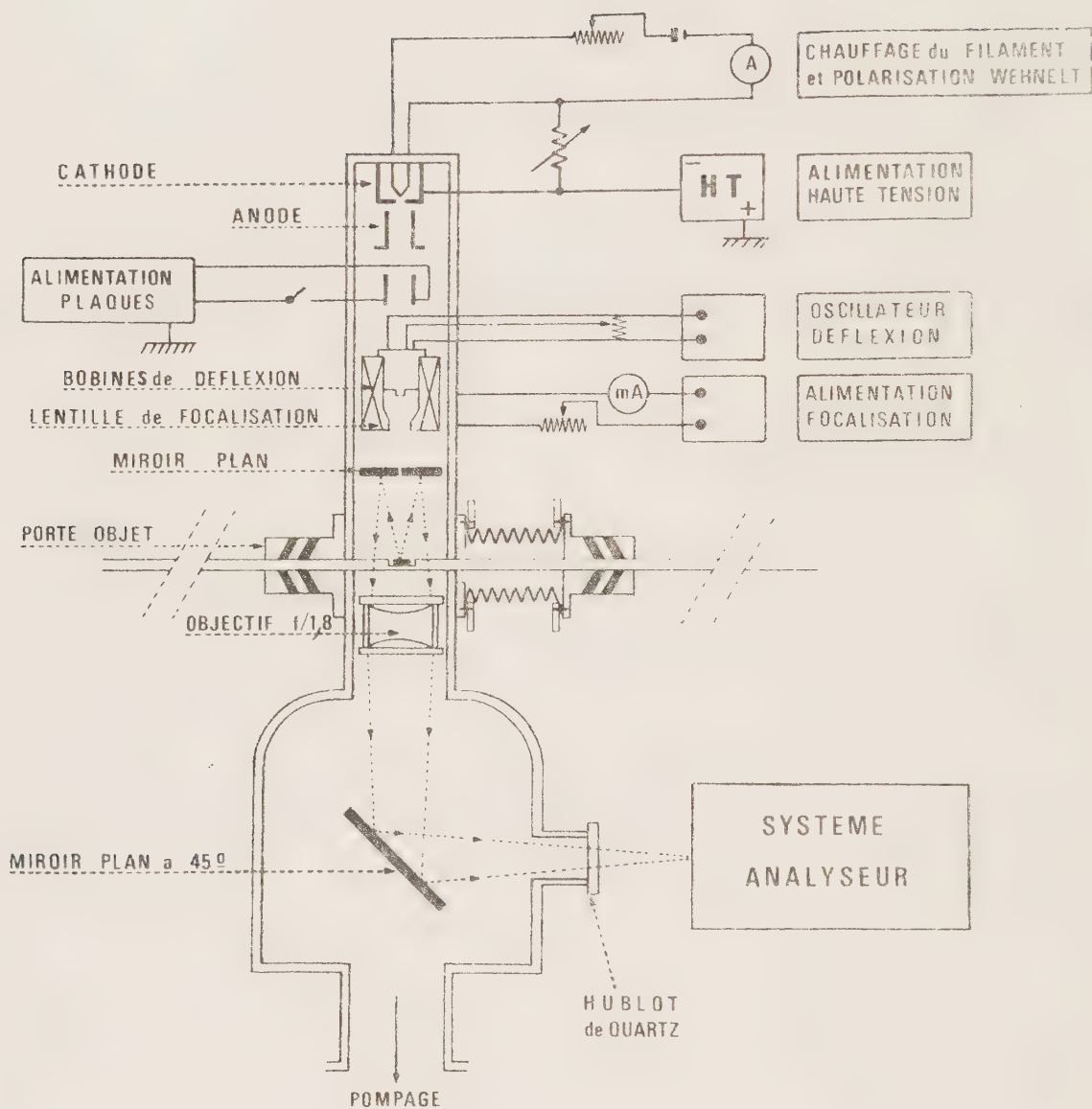


figure-1

Des études effectuées antérieurement au laboratoire avaient montré le rôle prépondérant joué par la température sur l'évolution de la luminescence émise par diverses substances soumises à une irradiation électronique.

C'est pourquoi le porte-objet que nous avons construit permet, par circulation interne d'azote liquide, de faire varier la température de l'objet de façon continue et en cours même de bombardement, depuis 20°C jusqu'à -180°C. Un étalonnage préalable effectué à l'aide d'un microcouple cuivre-constantan disposé à la surface de l'échantillon indique, compte tenu du régime thermique adopté, la température approximative de la surface de l'objet irradié.

Pour éviter toute condensation de vapeur d'huile sur les cristaux étudiés, nous avons muni la pompe à diffusion d'un piège à azote liquide "Edwards" type NTM 4A de 2,5 litres de capacité.

d) Deux possibilités d'excitation électronique de l'échantillon sont offertes :

- 1) Soit provoquer la déflexion linéaire du faisceau d'électrons,
- 2) Soit réaliser le bombardement ponctuel d'un point de la surface à examiner.

La lumière émise sous l'impact linéaire ou ponctuel du faisceau incident est reprise par un dispositif optique.

B - DISPOSITIF OPTIQUE (Figure 1)

Il est constitué des éléments suivants :

- Un miroir plan présentant un orifice de 2 mm, placé à 20 mm en dessus du porte-objet, fournit une image virtuelle de la zone lumineuse.

- Un objectif en verre ordinaire d'ouverture $f/1,8$, disposé en dessous du cristal, en donne une image réelle avec un grandissement de 10.
- Un deuxième miroir plan incliné à 45° projette enfin cette image sur le système analyseur.

CHAPITRE II - SYSTEMES ANALYSEURS (Figure 2)

Pour mettre en évidence les phénomènes que nous nous sommes proposé d'étudier, nous avons dû réaliser deux systèmes analyseurs différents :

- l'un destiné à l'examen des phénomènes lents,
- l'autre à celui des phénomènes rapides.

Mais, de plus, ces deux dispositifs ont été élaborés de manière à pouvoir observer, non seulement les variations globales de la luminescence, mais également celles correspondant aux différentes longueurs d'onde du spectre émis.

A - ETUDE DES PHENOMENES LENTS (Figure 2 a)

1°) Spectrographe

L'image du balayage donnée par le dispositif optique décrit précédemment est utilisée comme fente d'entrée fictive d'un spectrographe du type Arnulf-Lyot de dispersion assez faible ($140 \text{ \AA}$ par mm) mais de grande ouverture (¹). Dans ce dernier, l'image du spectre fournie par un prisme de quartz est concentrée, au moyen d'un miroir concave, sur l'une des extrémités d'un conduit de lumière.

2°) Conduit de lumière

Le procédé le plus simple pour recueillir la lumière émise aurait consisté, évidemment, à placer la photocathode d'un tube photomultiplicateur au foyer du miroir concave du spectrographe. Mais, l'émission lumineuse étant très faible, aucun photomultiplicateur de gain assez élevé ne peut répondre à des conditions d'encombrement aussi réduit.

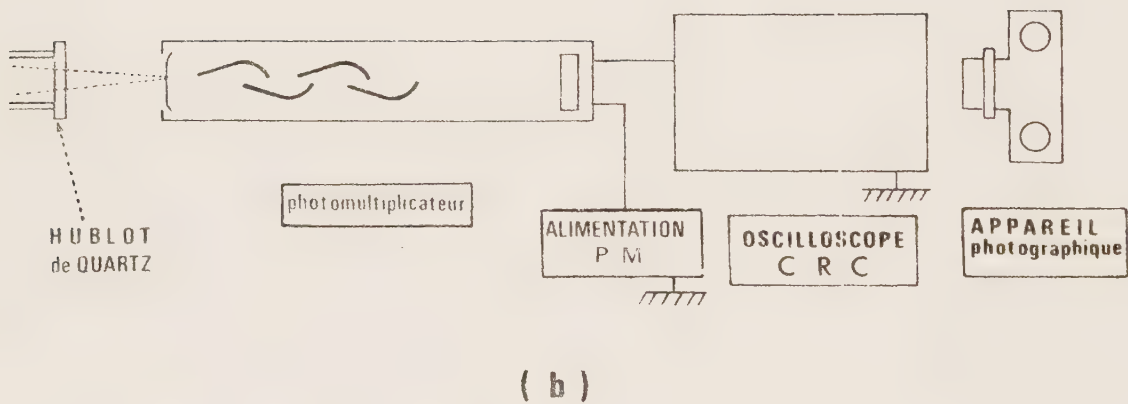
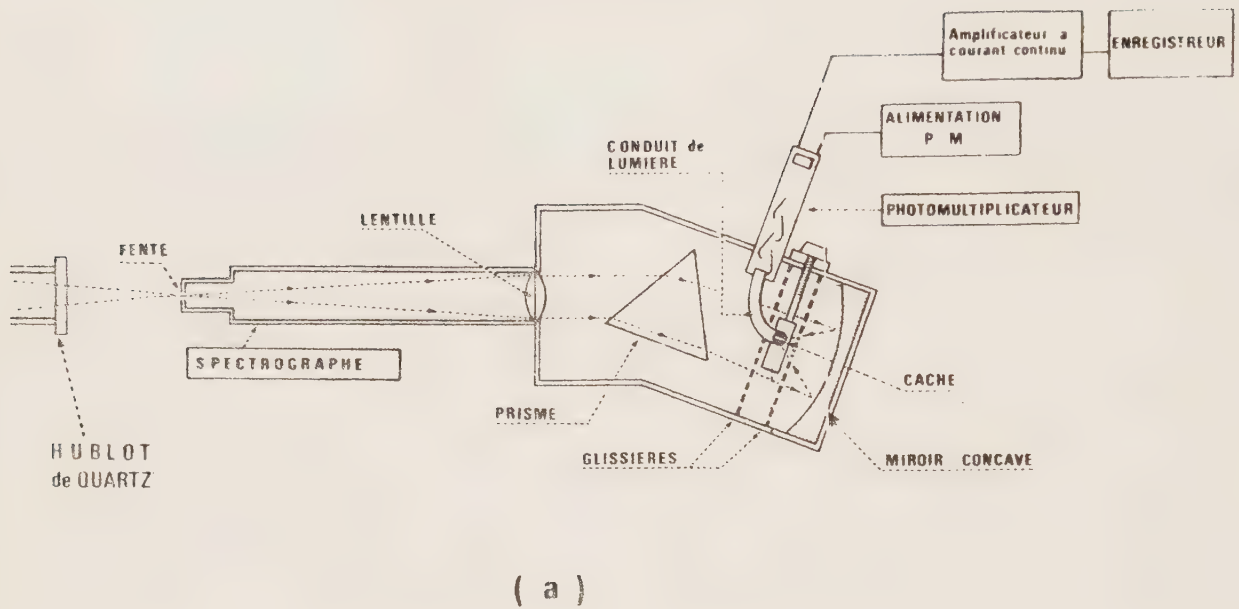


figure 2

Il a donc fallu isoler, hors du spectrographe, l'image obtenue. Pour cela, nous avons utilisé des conduits de lumière. Ces derniers guident une émission lumineuse par réflexions totales multiples sur la périphérie de la fibre revêtue d'un verre d'indice plus faible. Ceux que nous avons utilisés se présentent sous la forme de tubes cylindriques de 6 mm de diamètre et sont constitués par l'assemblage d'un grand nombre de fibres de verre ou trichites de 0,2 micron de diamètre. La protection contre l'introduction de lumière parasite extérieure est obtenue à l'aide d'une gaine plastique.

- On fixe une des extrêmités des fibres dans un support de laiton portant un cache qui permet de sélectionner un domaine de longueurs d'onde bien déterminé. Par déplacement de l'ensemble au moyen d'un dispositif à glissières, il est possible d'analyser, dans le spectre émis, un domaine de quelques centaines d'Angstroems dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 4000 et 7000 Å environ.

- L'autre extrêmité du conduit de lumière aboutit à la photocathode d'un tube photomultiplicateur. Ce dernier fournit un signal qui, après amplification au moyen d'un amplificateur à courant continu, est transmis à un enregistreur à grande vitesse de déroulement du papier (Siemens type L 288 x 288).

3°) Photomultiplicateur

Nous avons utilisé deux photomultiplicateurs protégés par un blindage en mumétal. Le premier (K 1303 Dumont), possédant un maximum de sensibilité vers 4400 Å, a permis d'analyser la bande verte du sulfure de cadmium (5010 Å) et d'étudier, également, l'intensité lumineuse émise par l'iodure de potassium. Le second (6911 Dumont), présentant une sensibilité optimum à 8000 Å, a été utilisé pour l'enregistrement de la bande rouge du sulfure de cadmium (6600 Å).

B - ETUDE DES PHENOMENES RAPIDES (Figure 2 b)

Le système analyseur ci-dessus, comprenant le spectrographe et l'enregistreur, ne permet pas d'étudier les phénomènes présentant une évolution très rapide (de 10^{-4} à 10^{-7} seconde). Nous avons donc été amené à lui substituer un dispositif à très grande vitesse de réponse : celui-ci est constitué d'un photomultiplicateur (56 AVP. Radiotechnique) placé immédiatement à la sortie du hublot de quartz. Le signal qu'il fournit est envoyé directement à un oscilloscope type OC 422 C dont on photographie l'écran à l'aide d'un appareil Technika 9 x 12 cm.

Remarques

La suppression du spectrographe ne permet plus d'étudier les variations d'émission lumineuse correspondant à un domaine très restreint de longueurs d'onde. Toutefois, une sélection grossière de celles-ci peut s'effectuer en interposant des filtres colorés sur la photocathode du photomultiplicateur.

Deux sortes de filtres ont été employés :

- d'une part, ceux qui ne laissent passer que les longueurs d'onde supérieures à $6200 \text{ \AA}$ (Schott type RG 1)
- d'autre part, ceux dont la bande passante présente un maximum vers $5000 \text{ \AA}$ (Schott type BG 18).

C - CARACTERISTIQUES DES APPAREILS

Etant donné le rôle essentiel joué par le dispositif expérimental, nous allons brièvement résumer les caractéristiques des appareils utilisés.

1°) Photomultiplicateurs

Leurs courbes de réponse spectrale sont rassemblées sur la Figure 3.

a) K 1303 (Dumont)

- Maximum de sensibilité : $4400 \text{ Å} \pm 500 \text{ Å}$
- Gain : 3×10^3
- Courant d'obscurité à 20°C : $2 \mu\text{A}$

b) 6911 (Dumont)

- Maximum de réponse : $8000 \text{ Å} \pm 500 \text{ Å}$
- Gain : 5×10^5
- Courant d'obscurité à 20°C : $15 \mu\text{A}$.

c) 56_AVP (Radiotechnique)

- Maximum de sensibilité : $4200 \text{ Å} \pm 300 \text{ Å}$
- Gain : 10^8
- Courant d'obscurité à 20°C : $5 \mu\text{A}$.

2°) Amplificateur à courant continu (Tacussel, type ACC)

Nous donnons, à titre indicatif, son schéma représenté par la Figure 4.

- Gammes de courant de 10^{-10} Ampère à 10^{-5} Ampère.
- Courant d'entrée minimum admissible : $2 \text{ à } 5 \times 10^{-14}$ Ampère.
- Courant de sortie maximum : 1 mA
- Réponse en fréquence : $0 \text{ à } 20 \text{ kHz}$
- Impédance interne de sortie : 5Ω

Cet appareil peut, également, fonctionner en cathode follower.

.../...

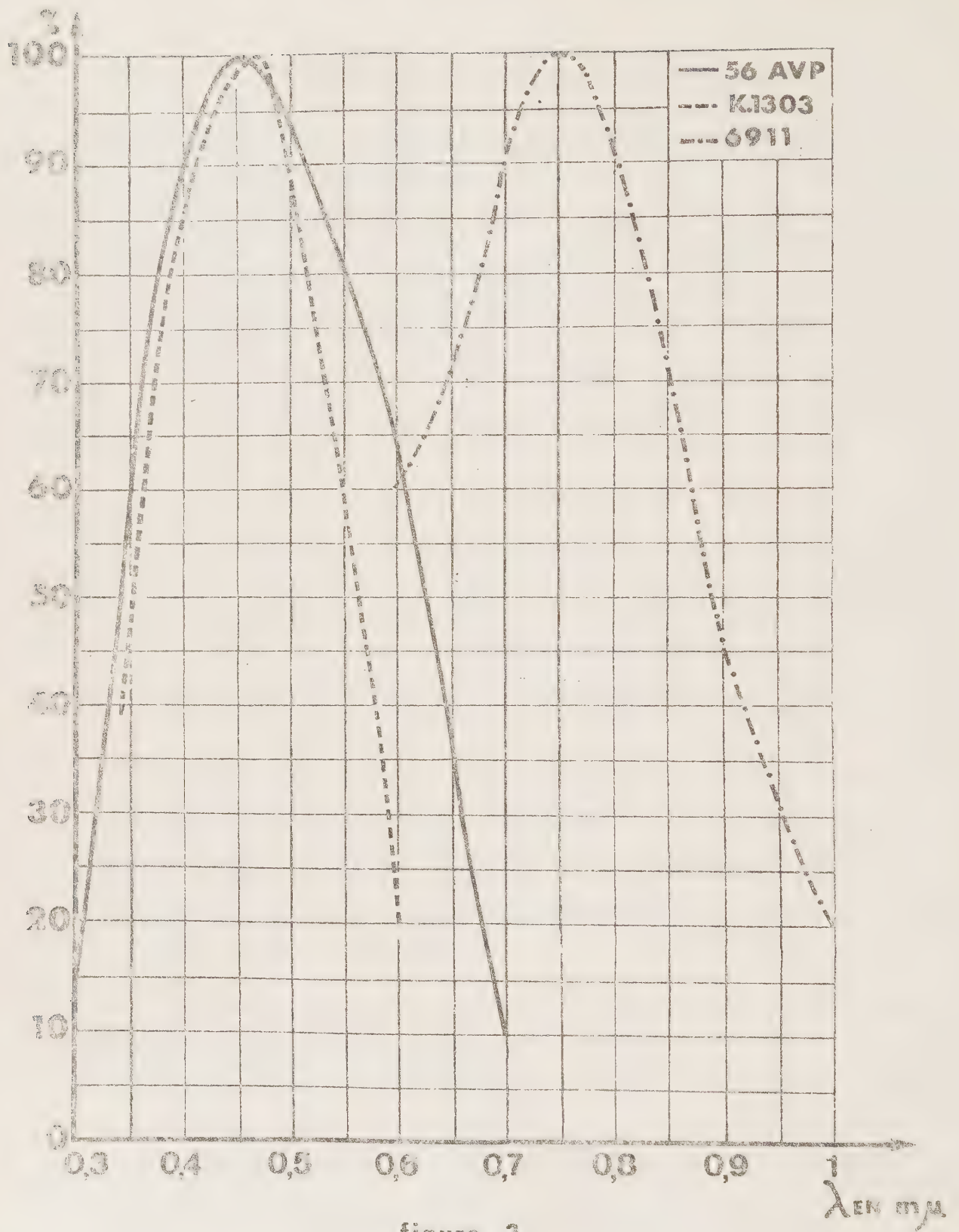


figure 3

3°) Enregistreur (Siemens L 288 x 288)

Il possède trois vitesses de déroulement du papier :

- 2.400 mm à l'heure
- 7.200 mm à l'heure
- 14.400 mm à l'heure

4°) Oscilloscope (C.R.C. type OC 422 C)

Le tube cathodique, de diamètre 180 mm, présente une rémanence très grande. Les amplificateurs de déviations verticale et horizontale ont des sensibilités respectives de 10 mV et 0,1 volt crête par centimètre de déviation.

La base de temps possède une fréquence variable entre 0,1 Hz et 30 kHz (durées correspondantes du balayage : 10 S - 30 μ S).

5°) Appareil photographique (Linhof Technika)

Les conditions de mise au point sont les suivantes :

- Ouverture : F/8
- Temps de poste : 1/100° de seconde
- Distance focale : 125 mm.

Nous avons utilisé des films de 70 mm Ilford, 18 din.

.../...

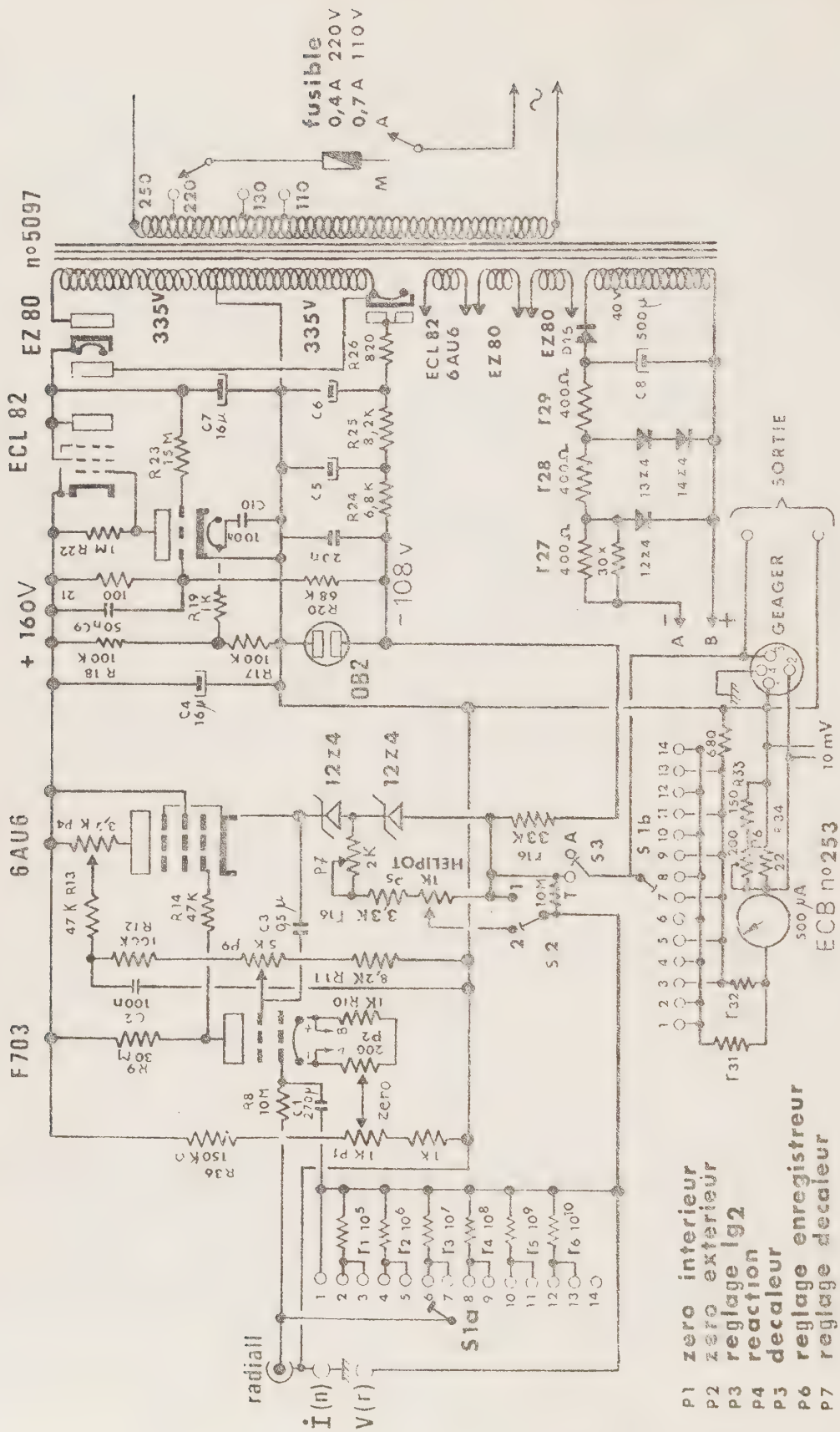


Figure 4

CHAPITRE III - CONDITIONS D'EXCITATION ELECTRONIQUE DE L'OBJET

Les résultats décrits plus loin mettent en évidence l'influence prépondérante des conditions d'excitation électronique. Nous allons les préciser avec soin.

- Les électrons primaires sont accélérés sous 20 kV et l'intensité du faisceau analyseur comprise entre 10^{-9} et 2×10^{-8} Ampère. Le spot ayant un diamètre d'environ 50 microns, il en résulte que la densité électronique incidente pourra varier de $0,2 \times 10^{-4}$ à 10^{-3} A/cm². La plupart de nos expériences ont été effectuées avec une densité voisine de 10^{-3} A/cm².

A - PHENOMENES LENTS

L'échantillon est balayé linéairement suivant une longueur d'environ 2 mm. Pour cela, on alimente, par un courant en dents de scie, deux bobines d'Helmoltz coaxiales placées à l'intérieur de la lentille de focalisation. On pourra alors enregistrer l'intensité lumineuse émise par une ligne de l'objet uniformément irradiée.

B - PHENOMENES RAPIDES

On désire observer, cette fois, l'évolution de l'intensité lumineuse émise par un point de l'objet au moment de l'établissement du bombardement électronique.

Dans ce but, un signal rectangulaire de fréquence égale à 500 cycles par seconde est appliqué aux bobines de déflection,

ce qui permet d'irradier le cristal en deux points : les impacts d'électrons correspondent aux élongations extrêmes du faisceau. En décentrant légèrement la lentille, nous pouvons supprimer l'un des deux points. Il est alors possible d'étudier le régime transitoire de la cathodoluminescence en synchronisant la fréquence de balayage de l'oscilloscope avec celle des impulsions du faisceau d'électrons.

Dans les deux cas (phénomènes lents et phénomènes rapides) pour se trouver dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons imaginé un système permettant de couper le faisceau d'électrons.

Deux plaques de laiton distantes de 20 mm et disposées verticalement entre l'anode et la lentille magnétique (Figure 1) peuvent être portées à une tension continue de 500 volts. Elles offrent la possibilité de relier ou de couper le circuit et, par suite, de dévier ou de laisser passer le faisceau d'électrons.

Ce dispositif permet, tout d'abord, d'étudier à des intervalles de temps égaux l'intensité lumineuse émise par les diverses substances en maintenant les mêmes valeurs expérimentales (phénomènes lents).

De plus, il est possible, à chaque impact du faisceau électronique incident, et en particulier au premier, de mettre en évidence les temps d'établissement et de déclin de la luminescence (phénomènes rapides).

2ème Partie

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE I - EXAMEN DU SULFURE DE CADMIUM

Sous excitation électronique, les monocristaux de sulfure de cadmium émettent deux bandes bien distinctes : l'une dans le vert (5010 Å), l'autre dans le rouge (6600 Å). (2)

Notre dispositif expérimental permet donc de séparer aisément ces deux longueurs d'onde, et nous avons pu, pour chacune d'elles, étudier l'évolution de la luminescence en fonction de la température, du temps de bombardement et de la densité électronique incidente.

A - ETUDE DES PHENOMENES LENTS

Pour ces examens, nous utilisons le système analyseur constitué du spectrographe et de l'enregistreur.

1°) Bande verte

La Planche I a représente l'intensité lumineuse émise pendant une durée d'irradiation de quinze secondes environ à la température ambiante. On remarque que la luminescence, avant de se stabiliser, passe par un léger maximum.

Si la température de l'objet décroît jusqu'à -180°C, on assiste, au cours du refroidissement, à une diminution lente

.../...

de la lumière émise. En outre, la durée d'établissement augmente progressivement tandis que le déclin semble plus rapide. Nous avons, d'autre part, remarqué que pour -50°C environ, le maximum précédant la saturation est le plus prononcé.

Toutefois, le refroidissement de l'échantillon ne l'affecte pas de façon permanente. En effet, nous avons toujours constaté la réversibilité parfaite du phénomène : le retour à la température ambiante restitue au cristal ses propriétés initiales.

2°) Bande rouge

L'évolution de la luminescence d'un échantillon irradié pendant quinze secondes environ à 20°C est illustrée par la Planche I b. On observe, avant la stabilisation, un maximum plus accentué que pour la raie verte.

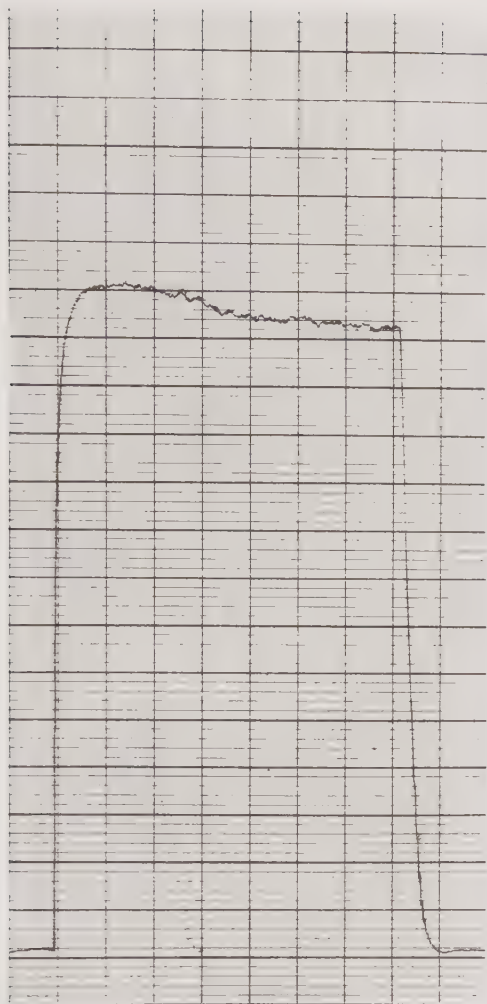
A la température de l'azote liquide, on constate, cette fois, un accroissement de l'intensité lumineuse émise. Comme précédemment, le phénomène est réversible.

Remarques sur ces résultats

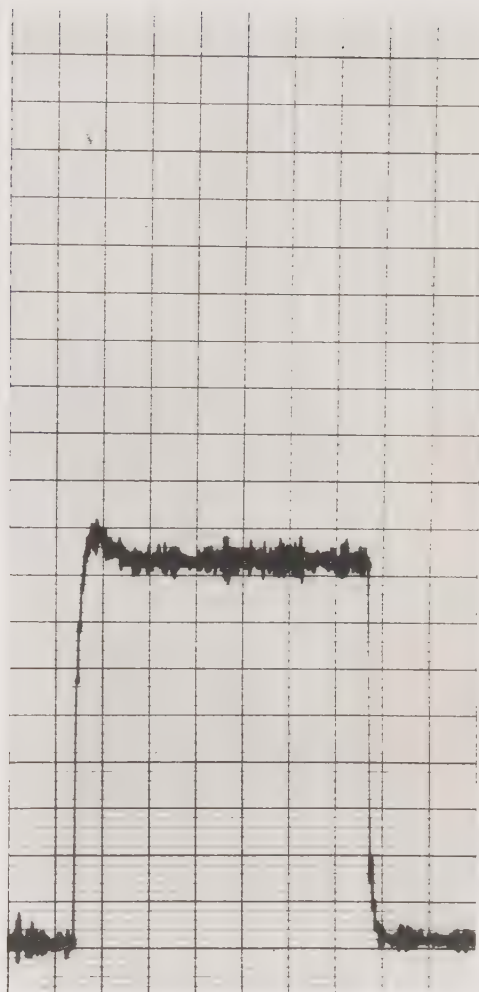
1) Il faut noter que, contrairement à ce qui se passe avec les halogénures alcalins, la luminescence, une fois le maximum atteint, reste pratiquement constante quand on prolonge la durée d'irradiation.

2) Lorsque la température de l'objet varie entre $+20^{\circ}\text{C}$ et -180°C , l'intensité d'une des bandes croît au détriment de l'autre. Ce phénomène évolue de façon sensiblement continue et nous n'avons pas trouvé de température critique pour laquelle se produirait un changement brutal d'émission lumineuse.

SULFURE DE CADMIUM



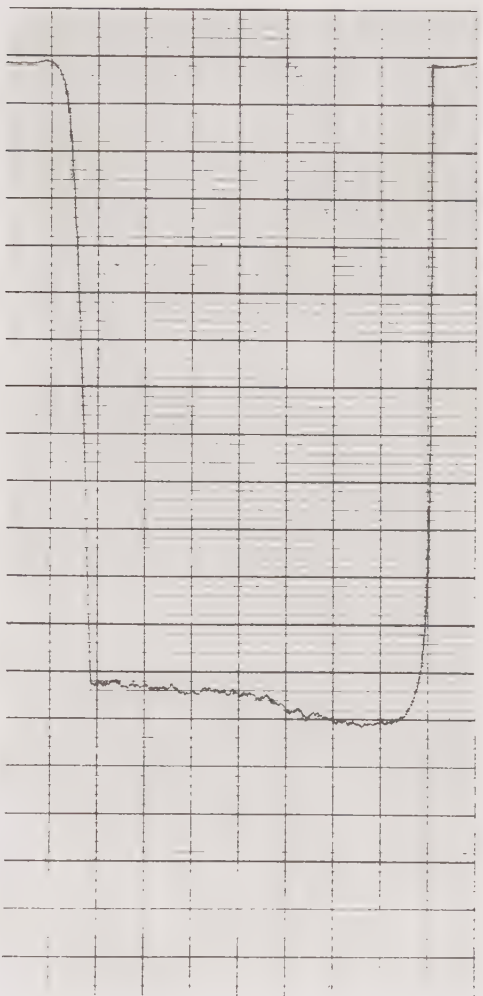
(a) BANDE VERTE



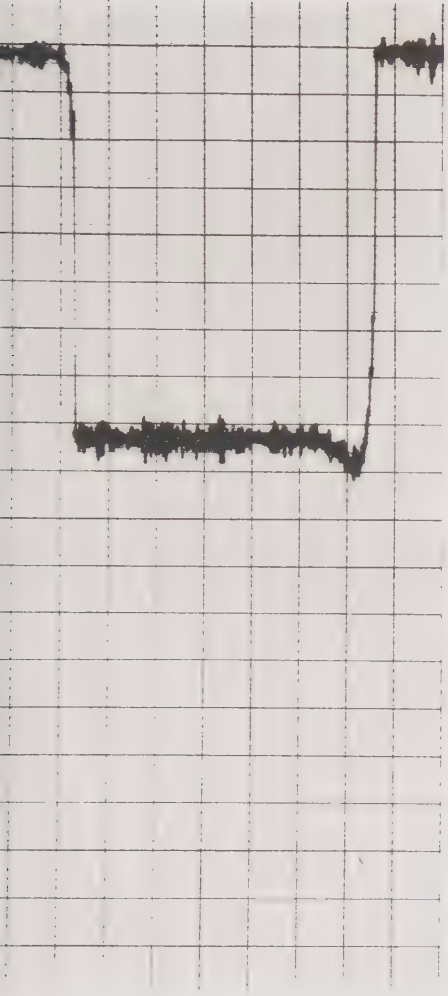
(b) BANDE ROUGE

SULFURE DE CADMIUM

(a) BANDE VERTE



(b) BANDE ROUGE



D'autre part, des études effectuées à l'aide d'un microscope à balayage ⁽³⁾ avaient, précédemment, mis en évidence des variations identiques de l'intensité relative de ces deux bandes quand on chauffait l'échantillon jusqu'à +150°C.

En conclusion, dans le domaine de température -180°C +150°C, les deux émissions varient en sens inverse : un abaissement renforce le rouge tandis que le vert se trouve accru par chauffage.

3) Densité électronique incidente.

Une augmentation de la densité électronique incidente accroît l'intensité de la raie verte tandis que l'émission rouge n'est pratiquement pas modifiée. ⁽⁵⁾

Un résultat identique s'obtient si, pour une densité primaire constante, on élève la tension d'accélération des électrons incidents.

4) Enfin, on remarque, sur les courbes de la Planche I, que le régime transitoire semble plus rapide pour la bande verte que pour la rouge.

B - ETUDE DES PHENOMENES RAPIDES

La lumière émise est alors détectée au moyen du photomultiplicateur muni de filtres colorés et suivi de l'oscilloscope. La Planche II illustre les différents résultats obtenus.

- Sur la première photographie (a), relative à la bande verte, on constate que le temps d'établissement est de l'ordre de 5×10^{-5} seconde, et le déclin : 10^{-5} seconde environ.

- La deuxième figure (b) correspond à l'émission rouge : comme le laissait prévoir l'étude des phénomènes lents, la durée du régime transitoire est sensiblement quatre fois plus grande que pour la bande verte :

temps de montée : 2×10^{-4} seconde

temps de déclin : 10^{-4} seconde.

Des études analogues conduites sur du sulfure de zinc ⁽⁴⁾ ont permis de déterminer des temps d'établissement et d'extinction du même ordre de grandeur que ceux que nous avons obtenus avec le sulfure de cadmium.

Remarque

Les courbes précédentes présentent, en dehors des zones correspondant au régime transitoire, une épaisseur importante.

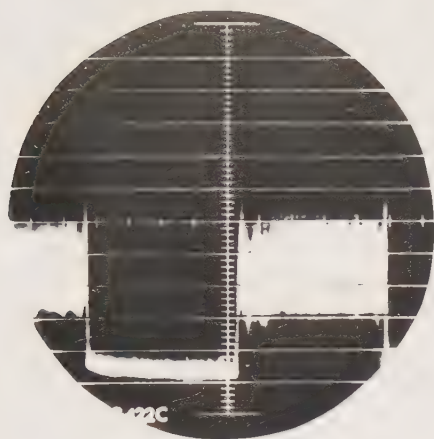
Cette dernière résulte de la superposition de deux causes distinctes :

1) Le photomultiplicateur délivre, même en l'absence de tout signal d'entrée I, un "courant d'obscurité I_0 " dont la majeure partie provient de l'émission thermoélectronique de la photocathode.

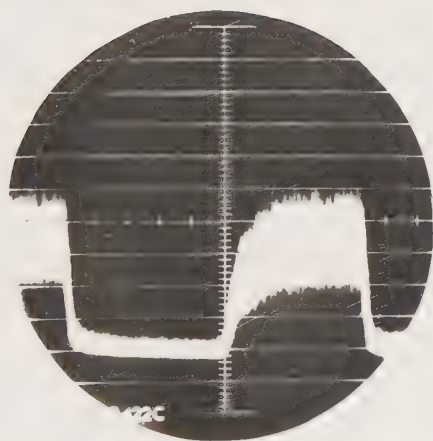
A la température ambiante, pour le tube utilisé (56 AVP), sa valeur minimum est de cinq microampères.

2) Le cristal bombardé joue le rôle de scintillateur. En effet, les corps monocristallins, et en particulier les substances que nous avons étudiées, constituent de bons cristaux scintillants. Lorsqu'un électron d'énergie E_1 pénètre dans le cristal, il dissipe dans celui-ci une énergie E_2 . Cette dernière est absorbée puis restituée sous forme de photons, conduisant ainsi à une émission lumineuse discrète.

SULFURE DE CADMIUM



(a) BANDE VERTE



(b) BANDE ROUGE

Nous avons la possibilité d'atténuer, mais non de supprimer la largeur de nos oscillogrammes, car si le refroidissement de la photocathode permet de réduire, dans des proportions notables, le courant d'obscurité I_0 , on ne peut pas, par contre, agir sur l'effet de scintillation qui est de loin le plus important.

CHAPITRE II - EXAMEN DES HALOGENURES ALCALINS

Les résultats obtenus avec le sulfure de cadmium montrent l'intérêt de cette technique pour l'étude :

- de l'évolution lente de la luminescence d'un point soumis à une irradiation pulsée pendant un temps assez long (phénomènes lents),
- de l'évolution très rapide de l'intensité lumineuse émise au moment de l'établissement de chaque excitation (phénomènes rapides).

Nous l'avons donc appliquée à l'examen des halogénures alcalins.

A - ETUDE DES PHENOMENES LENTS

Cette étude a été conduite seulement avec des monocristaux d'iodure de potassium. En effet, cet halogénure présente des propriétés particulièrement favorables :

- D'une part, son maximum d'émission se situe dans le vert ($4800 \text{ \AA}$), c'est-à-dire au voisinage de la sensibilité optimum du photomultiplicateur K 1303.
- D'autre part, l'intensité lumineuse qu'il émet est grande, si bien qu'une très faible amplification électronique du signal sera nécessaire à l'enregistrement des résultats. Il en résultera une réduction importante du courant d'obscurité et, par-là même, de l'épaisseur des oscillogrammes.

Comme l'iodure de potassium présente un spectre continu, nous avons sélectionné, pour l'étude des phénomènes lents, la longueur d'onde correspondant au maximum.

La Planche III a représente l'évolution de la lumière émise par un tel échantillon au cours du bombardement électronique prolongé quarante secondes, à la température ambiante. On observe, pour une densité électronique incidente voisine de 10^{-3} A/cm², une montée en luminescence qui atteint son maximum en une seconde environ. Ce dernier est suivi d'une décroissance assez rapide durant une à deux secondes. Il se produit ensuite une nouvelle augmentation de l'émission lumineuse, cette dernière se stabilise après quelques secondes d'irradiation.

- Influence de la température

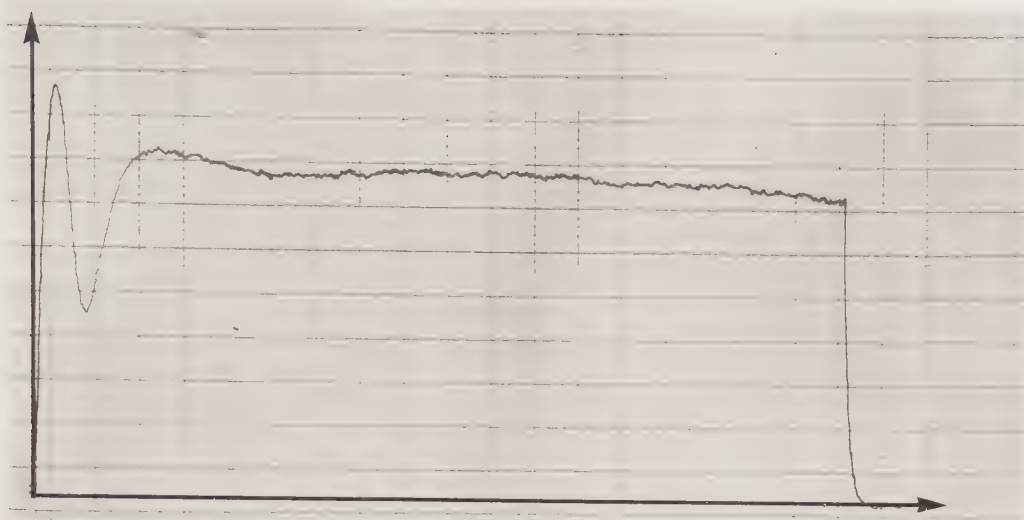
Si la température de l'objet décroît, on assiste, au cours du refroidissement, à une évolution continue de la courbe : celle obtenue à -180°C est représentée par la Planche III b.

Les deux figures précédentes mettent en évidence l'influence de la température de l'objet sur l'intensité lumineuse qu'il émet : au fur et à mesure que la température diminue, le maximum de luminescence précédant la stabilisation décroît, et tend même à disparaître à -180°C. En outre, pour une densité électronique incidente donnée, cette stabilisation s'avère d'autant plus longue à obtenir que la température de l'échantillon est plus basse.

Il faut noter, toutefois, que les échelles des deux courbes ne sont pas comparables. En effet, la médiocre précision avec laquelle se trouve déterminée la valeur de la densité électronique incidente ne permet pas d'effectuer, plusieurs fois de suite, une irradiation rigoureusement identique de l'échantillon.

IODURE DE POTASSIUM

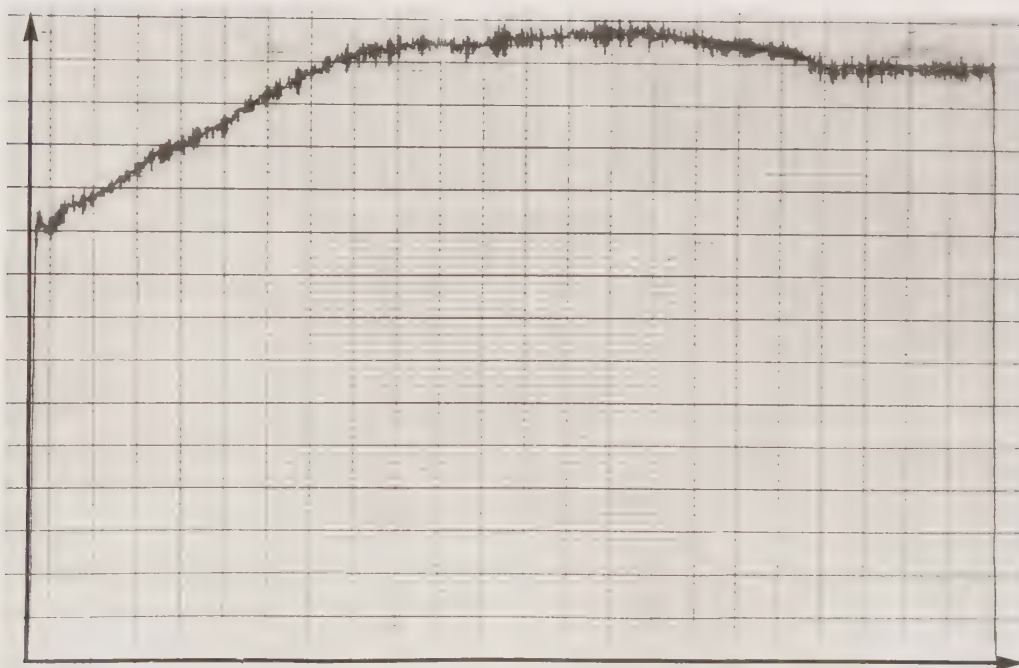
INTENSITÉ



(a) 20°C

TEMPS (SECONDES)

INTENSITÉ



(b) -180°C

TEMPS (SECONDES)

Toutefois, l'observation des halogénures alcalins au microscope électronique à balayage a montré que l'intensité lumineuse émise décroît légèrement avec la température de l'objet.

Précisons que, comme pour le sulfure de cadmium, nous avons toujours constaté la parfaite réversibilité du phénomène.

Remarques

Ces résultats, qui ont été observés de façon systématique sur tous les échantillons que nous possédions, et ceci quelle que soit leur provenance, appellent un certain nombre de remarques :

a) Dans des conditions d'irradiation précises, une augmentation de la puissance spécifique incidente accroît légèrement la valeur de la saturation et diminue par contre le temps mis pour l'atteindre.

b) Si on prolonge la durée de bombardement, le faisceau incident laisse à la surface de l'objet, aussi bien à -180°C qu'à la température ambiante, une tache colorée caractéristique de l'halogénure alcalin étudié.

B - ETUDE DES PHENOMENES RAPIDES

Les photographies de la Planche IV traduisent, pour l'iodure de potassium, les variations de la luminescence à la température ambiante au cours de chaque pulse.

On constate que :

- d'une part, le temps d'établissement, de l'ordre de 10^{-4} seconde, demeure constant quelle que soit la durée d'irradiation,

- d'autre part, au cours des pulses successifs, l'intensité lumineuse émise décroît, puis croît, avant de se stabiliser.

Cette évolution est d'autant plus rapide que la densité électronique incidente est grande.

On remarque enfin, après une irradiation de quelques secondes, l'apparition d'un pic avant la stabilisation.

Les mêmes expériences, effectuées avec NaCl, KCl et KBr, mettent en évidence le comportement identique de ces halogénures : seule la durée des régimes transitoires varie de l'un à l'autre, dans de faibles proportions.

Les évolutions de la luminescence émise par ces trois substances sont illustrées par les photographies de la Planche V.

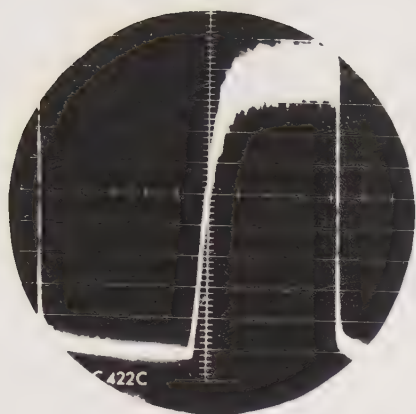
Le tableau suivant précise les temps d'établissement et de déclin que nous avons déterminés :

Macrocrystal	Densité électronique en A/cm^2	Temps d'établissement (Secondes)	Temps de déclin (Secondes)
Iodure de Potassium	10^{-3}	10^{-4}	7×10^{-5}
Chlorure de Sodium	"	$1,8 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}
Bromure de Potassium	"	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$
Chlorure de Potassium	"	$1,3 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-4}$

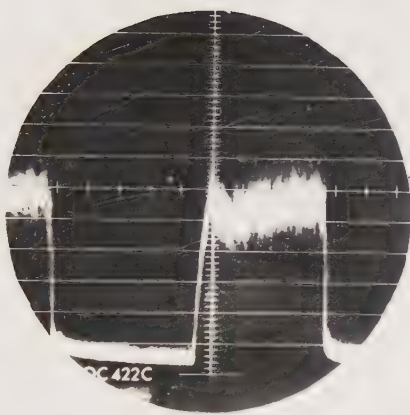
Remarque

Les courbes des Planches IV et V ont été obtenues dans des conditions d'irradiation sensiblement identiques. On s'aperçoit alors que les quatre halogénures alcalins étudiés présentent une émission très différente de l'un à l'autre. Celle de l'iodure de

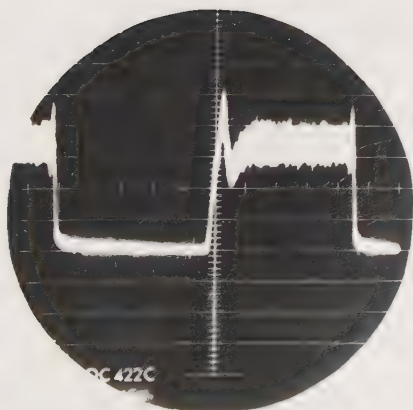
IODURE DE POTASSIUM



(a) DEBUT DE BOMBARDEMENT



(b) APRES UNE SECONDE



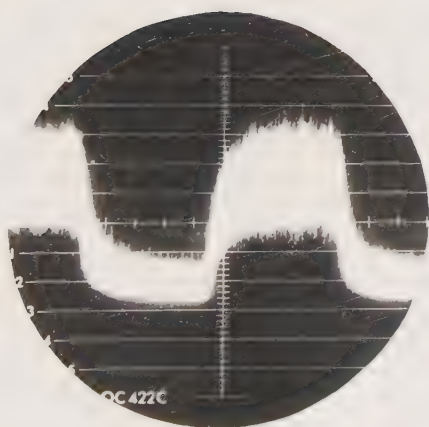
(c) APRES TROIS SECONDES



(a) CHLORURE DE SODIUM



(b) CHLORURE DE POTASSIUM



(c) BROMURE DE POTASSIUM

potassium en particulier s'avère très intense, ce qui justifie bien le choix de cet halogénure pour l'étude des phénomènes lents.

Conclusion

Il faut insister sur la généralité de ces phénomènes qui trouvent leur origine dans des interactions électron-réseau.

La durée des perturbations joue un rôle très important ; en effet, lorsqu'on bombarde une zone bien déterminée de l'objet, l'évolution de la courbe peut être arrêtée à un instant donné. Si alors on répète l'expérience sur une plage vierge, on retrouve exactement les mêmes phénomènes. Un grand nombre d'expériences a été fait prouvant la reproductibilité parfaite de ces résultats.

D'autre part, dans le premier cas (phénomènes lents) nous avons une altération permanente de la surface alors que dans le second (phénomènes rapides) la durée des perturbations, à chaque pulse, dure un millièmè de seconde. Nous assistons alors à une régénération partielle du cristal entre chaque impact d'électrons.

En outre, avec une densité électronique incidente suffisante, on provoque la formation de centres de couleur par capture d'électrons qui, de ce fait, ne participent plus au processus de luminescence. La durée de vie des centres de couleur varie de l'un à l'autre des corps étudiés.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus au microscope électronique à balayage.

3ème Partie

INTERPRETATIONS THEORIQUES

CHAPITRE I - SULFURE DE CADMIUM

La réponse photonique du sulfure de cadmium à une irradiation électronique comporte deux bandes bien distinctes. Les mécanismes régissant ces émissions sont différents.

A - RAPPELS THEORIQUES1) Bande rouge

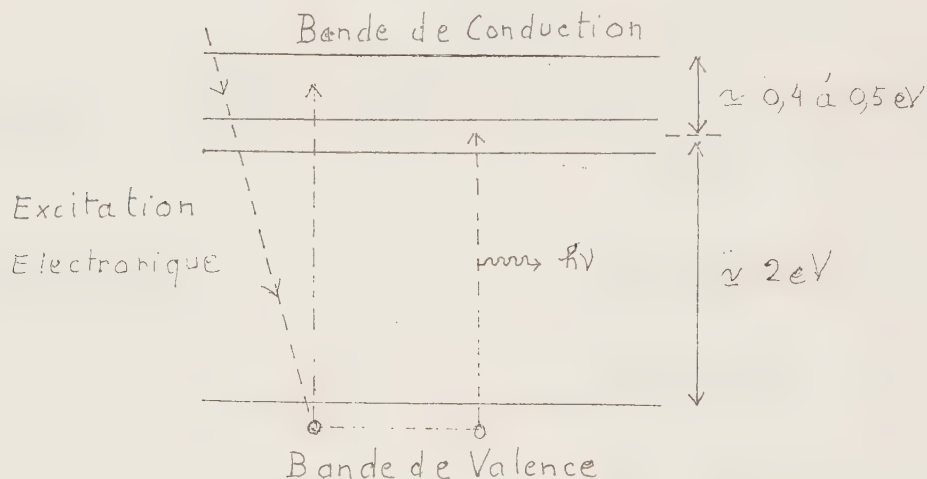
On doit admettre qu'il existe, au sein du réseau cristallin, des places vacantes laissées par des atomes de soufre. Leur nombre sera d'autant plus grand que le nombre d'atomes activateurs sera plus élevé, ces derniers pouvant être des atomes de cadmium en excès ⁽⁵⁾. Les lacunes S²⁻ sont susceptibles de piéger deux électrons, et constituent alors un centre F'. (La durée de vie de ces derniers est d'ailleurs plus ou moins longue suivant la température de l'échantillon.) Précisons que le premier électron d'un tel centre se trouve dans un état énergétique de l'ordre de 0,4 à 0,5 eV en dessous de la bande de conduction ^(5, 13).

Or, l'irradiation électronique incidente provoque la transition d'un certain nombre d'électrons vers la bande de conduction tandis que, parallèlement, apparaît un nombre égal de trous ^(6, 7).

.../...

Ce sont ces derniers qui se trouvent à l'origine du phénomène : en effet, il y a possibilité de capture radiative d'un trou par un électron d'un centre F' avec émission d'un photon (8, 9, 10).

Le processus est représenté par le schéma suivant :



2) Bande verte

Plusieurs résultats expérimentaux conduisent à prendre, pour largeur de la bande interdite du sulfure de cadmium, une valeur comprise entre 2,4 et 2,5 eV (11, 12, 13). Or, la fréquence $\nu_i = \frac{\Delta E \text{ interdite}}{h}$ correspond précisément à une émission verte (ΔE : écart énergétique, h : constante de Planck). Mais on sait que la recombinaison directe électron-trou (bande de conduction-bande de valence) est interdite à cause de la non conservation de la quantité de mouvement. Ce processus serait, toutefois, extrêmement probable dans le cas particulier où la bande de conduction et la bande de valence auraient respectivement leur maximum et leur minimum pour $\vec{k} = 0$ ($\vec{k}$: vecteur nombre d'ondes réduit). Il semble logique d'admettre que ce phénomène se produit au voisinage des défauts (atomes d'impuretés, dislocations etc...),

Remarque - Influence de divers facteurs.

1) Durée d'observation

Nous avons vu que, dans des conditions d'excitation données, l'intensité lumineuse émise reste constante si on prolonge l'observation, c'est-à-dire le temps de bombardement de la surface.

Les électrons incidents ne créent donc pas de lacunes S^{--} mais provoquent seulement des transitions électro-niques.

2) Température

Nos résultats expérimentaux ont montré que les deux émissions rouge et verte varient en sens inverse avec la température de l'échantillon.

Or, d'une part la largeur ΔE de la bande interdite augmente quand la température diminue et, d'autre part, les centres F' , responsables de l'émission rouge, sont d'autant plus stables que la température est plus basse (Vidage thermique).

C'est pourquoi, lorsque l'objet est refroidi depuis l'ambiante jusqu'à -180°C , l'accroissement de ΔE réduit la probabilité de transition directe de bande à bande, c'est-à-dire l'émission verte, tandis que la présence d'une plus grande densité de centres F' renforce l'intensité de la bande rouge.

Inversement, le chauffage du cristal, en réduisant ΔE ainsi que la densité de centres F' , accroît l'émission verte et tend à faire disparaître la rouge.

CHAPITRE II - HALOGENURES ALCALINS

A - RAPPELS THEORIQUES

Lorsqu'on soumet une substance ionique et, en particulier, un halogénure alcalin à un bombardement électronique, les électrodes provoquent, au sein du réseau, deux perturbations simultanées :

- d'une part, des défauts transitoires tels que les électrons libres, les trous, les excitons etc.. d'une durée de vie très brève (inférieure à 10^{-5} seconde),
- d'autre part, des défauts permanents : lacunes, atomes en position interstitielle etc.. dont la durée de vie est beaucoup plus longue.

En effet, si la formation des premiers défauts est évidente, la création d'une concentration élevée de centres colorés (lacunes ioniques négatives ayant piégé un électron) conduit à admettre que le bombardement électronique engendre effectivement des lacunes ioniques négatives, bien que l'énergie des électrons incidents soit très insuffisante pour accroître, par interaction directe, le nombre de lacunes du cristal.

Le mécanisme par lequel l'énergie incidente se trouve absorbée, puis utilisée pour créer de tels défauts, est complexe et un certain nombre de théories ont été élaborées (16, 17, 18).

Mais, en ce qui concerne nos expériences, seules nous intéressent les lacunes d'ions halogènes apparaissant

comme conséquence de l'une ou l'autre de ces hypothèses. Nous sommes alors amené à considérer que l'enrichissement du réseau en centres F s'effectue, en partie, par l'intermédiaire de recombinaisons non radiatives d'excitons.

Toutefois, l'accroissement de la densité en centres F provient non seulement de la création de lacunes ioniques négatives par les électrons incidents, mais également de la présence d'un certain nombre de ces lacunes en équilibre thermodynamique dans le réseau.

Il paraît évident que l'énergie nécessaire pour former un centre F à partir d'une de ces lacunes est très inférieure à celle requise pour créer un tel centre à partir d'une lacune engendrée par excitation électronique.

Aussi, l'influence des lacunes préexistantes dans le réseau sera prépondérante, soit sous faible irradiation, soit en début d'irradiation. Par contre, la formation d'une densité f très élevée de centres F (s'accompagnant toujours de la présence, sur l'objet, de taches colorées) ne pourra être obtenue qu'après un bombardement intense et prolongé.

Il est d'ailleurs possible de contrôler, de façon approximative, la valeur de f , puisque la limite de coloration visible correspond environ à 10^{15} centres F par cm^3 et que, de plus, à la température ambiante, la concentration maximum en centres F reste inférieure à 10^{19} centres par cm^3 .

Les causes de cette saturation sont multiples : elle se produit, en particulier, par suite :

- de l'épuisement de sources de lacunes nouvelles,
- de la formation de centres plus complexes que les centres F tels que les centres M et R,

- de la destruction des centres déjà créés par ionisation et par blanchiment thermique.

Pour interpréter nos résultats, nous admettrons que tous les photons émis proviennent de recombinaisons directes d'excitons. Mais ceux-ci, dès leur création, subissent des sorts très variables : nous avons vu qu'ils participent à la formation de lacunes ioniques négatives. De plus, ils servent à combler les lacunes nouvelles et préexistantes du cristal pour créer des centres F. Enfin, ils peuvent ioniser les centres F déjà créés.

Si bien que le facteur fondamental qui régira l'intensité lumineuse émise et ses variations sera la différence ΔN entre le nombre d'excitons formés et le nombre de ceux qui sont détruits au cours de ces transitions non radiatives.

Mais ces considérations théoriques ne tiennent pas compte des cinétiques des différents phénomènes qui entrent en jeu. Or, la formation d'une lacune ionique négative implique le déplacement d'un ion lié au réseau et ne peut donc se produire sans inertie. Il en résulte que l'apparition de nouvelles lacunes doit être différée en début d'irradiation, surtout si celle-ci est peu intense (effet cumulatif).

B - PHENOMENES LENTS

1) Température ambiante

Le monocristal possède, dans ces conditions, une concentration n_0 de lacunes ioniques négatives voisine de 10^6 par cm^3 (3,19⁰). Les passages successifs du spot créent une densité constante d'excitons et font décroître, en engendrant des

centres F, le nombre de lacunes n_0 : ΔN va donc sans cesse augmenter et ceci se traduira, comme nous l'avons observé (Planche III a), par un accroissement de l'intensité lumineuse émise.

Mais, parallèlement, et avec une certaine inertie, le bombardement primaire crée de nouvelles lacunes dans l'échantillon. Il se produit alors un accroissement de la probabilité de capture non radiative des excitons, c'est-à-dire une diminution de la luminescence.

D'ailleurs, après un certain temps d'irradiation, le nombre de lacunes initiales devient faible vis-à-vis du nombre n de celles qui se créent et, pratiquement, seule l'augmentation de n conditionne l'enrichissement du réseau en centres F.

Si on prolonge la durée d'observation, l'accroissement de la densité en centres colorés, très rapide au début, devient de plus en plus lente au fur et à mesure que la concentration en centres F croît. f tend alors vers sa valeur de saturation et ΔN va augmenter dès le début de celle-ci. Toutefois, lorsque la concentration en centres F atteint sa valeur maximum, les phénomènes d'ionisation de ces centres par les excitons jouent alors un rôle très important. Il s'établit un équilibre provoquant la stabilisation de l'intensité lumineuse.

La courbe de la Planche III a, qui représente l'évolution de la lumière émise par un monocristal d'iodure de potassium, traduit, en fait, les trois étapes envisagées dans la croissance de f :

- la montée en luminescence correspond à la formation de centres colorés à partir de lacunes initiales,

- la décroissance assez rapide se manifeste lorsque le bombardement électronique crée de plus en plus de lacunes ioniques négatives
- enfin la nouvelle augmentation de l'intensité lumineuse met en évidence le début de la saturation du réseau en centres F.

Si bien qu'un accroissement de la puissance spécifique incidente aura pour effet de réduire l'influence des lacunes initiales vis-à-vis de celles qui apparaissent : comme nos expériences le montrent, le temps mis pour atteindre la stabilisation de la luminescence sera alors d'autant plus court que la densité électronique incidente sera plus grande.

2) Basse température

La densité de lacunes ioniques négatives qui préexistent dans l'échantillon décroît avec la température : à -180°C , on peut considérer que n_0 est négligeable et que l'enrichissement du réseau en centres F se trouve uniquement lié au taux de création de nouvelles lacunes par le bombardement primaire. f croît donc de façon monotone avec n pour atteindre une valeur limite caractéristique de la puissance spécifique d'excitation.

L'absence de lacunes initiales dans le réseau va alors se traduire, comme nous l'avons observé (Planche III b), par la disparition du maximum de luminescence précédant la stabilisation.

Remarque

Nos expériences ont montré que, pour une densité électronique incidente donnée, la stabilisation de l'intensité lumineuse émise est d'autant plus longue à obtenir que la température de l'échantillon est plus basse.

Cette remarque montre que la densité f pour laquelle la saturation se manifeste est plus grande à -180°C qu'à 20°C .

D'autres auteurs (³ et ²⁰) ont d'ailleurs obtenu des conclusions analogues.

C - PHENOMENES RAPIDES

L'évolution très rapide de l'intensité lumineuse émise au moment de l'établissement de chaque excitation constitue une vérification des hypothèses précédentes.

Nos observations ont montré que, dès les premiers impacts d'électrons, la luminescence diminue puis croît avant de se stabiliser.

Les variations traduisent tout d'abord la création de nouvelles lacunes de plus en plus nombreuses dans le réseau, puis le début de la saturation en centres F.

En effet, durant ces phénomènes, la zone bombardée reçoit quarante fois plus d'électrons que lorsque le balayage est linéaire.

Mais, de plus, on constate qu'il apparaît un pic lorsque l'intensité lumineuse se stabilise. Ceci met en évidence une des causes de la saturation en centres F, c'est-à-dire l'influence de la régénération des lacunes nouvelles par blanchiment thermique. En effet, une partie des centres F créés disparaissent de cette manière entre deux impacts d'électrons donnant ainsi naissance à des lacunes ioniques négatives. Si bien que tout se passe comme si, au début de chaque top, un certain nombre de lacunes ioniques négatives préexistaient en équilibre thermodynamique dans le cristal.

Au cours de ce travail, nous avons étudié la cathodoluminescence du Sulfure de Cadmium et des halogénures alcalins sous forme monocristalline.

A l'aide de notre dispositif expérimental, il nous a été possible de déterminer avec précision les régimes transitoires de la lumière émise par ces substances, sous irradiation électronique.

D'une façon générale, nous avons remarqué l'influence prépondérante de la densité électronique incidente, mais également celle de la durée d'irradiation et de la température de l'échantillon.

Pour le Sulfure de Cadmium, la montée en luminescence de la bande verte s'effectue en un temps beaucoup plus rapide que dans le cas de la bande rouge. L'ensemble des résultats nous a conduit à envisager, pour ce phénomène, une interprétation dans laquelle on attribue un rôle fondamental aux centres F' .

Les observations effectuées sur les monocristaux d'halogénures alcalins montrent une variation de l'intensité lumineuse en fonction de la durée d'irradiation. La parfaite reproductibilité des phénomènes, avec des échantillons de multiples provenances, fait apparaître que les évolutions de la luminescence trouvent leur origine dans des interactions électron-réseau. Ces résultats prouvent que c'est bien le nombre d'électrons reçus par une zone de l'échantillon par unité de temps qui provoque les variations de l'intensité lumineuse émise. Les photons proviennent de la recombinaison d'excitons créés par le bombardement primaire. Mais ces

derniers peuvent également subir un autre sort et engendrer une lacune ionique négative qui pourra piéger un électron pour donner un centre F. De tels défauts se trouvent à l'origine de la coloration prise par le cristal et sont susceptibles de capturer les excitons par un processus non radiatif.

Les résultats obtenus montrent l'intérêt de cette méthode pour l'observation des phénomènes transitoires et le montage réalisé constitue un très précieux complément du microscope à balayage.

Nous envisageons, maintenant, en apportant quelques modifications à notre dispositif expérimental, d'analyser l'émission lumineuse dans des conditions très précises, et d'une façon continue entre -180°C et $+300^{\circ}\text{C}$, pour de nombreuses substances sous forme mono ou polycristalline et présentant des taux d'impuretés différents.

--:-:-:-

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) ARNUFF A., Annales Astrophysiques, 1943, 6, 21.
- (²) GAUTHIER R., Thèse 3° Cycle, Lyon, 1962.
- (³) PINARD P., Thèse, Lyon, 1964.
- (⁴) CURIE D., Luminescence Cristalline, Paris,
Monographies Dunod, 1960.
- (⁵) DAVOINE F., GAUTHIER R. et NOUAILHAT A.
J. Micros.1963, 2, 135.
- (⁶) BOMBRE F. et GANS F., C.R. Acad.Sc.Paris, 1961, 252, 2209-2211.
- (⁷) BOMBRE F. et GANS F., C.R. Acad.Sc.Paris, 1962, 254, 1403.
- (⁸) SIHVONEN Y.T., BOYD D.R. et WOELKE C.D.
Phys.Rev., 1959, 113, n°4, 965-968.
- (⁹) VUYLSTEKE A.A. et SIHVONEN Y.T.
Phys.Rev., 1959, 113, n° 1, 40-42.
- (¹⁰) BLEIL C.E., SNYDER D.D. et SIHVONEN Y.T.
Phys.Rev., 1958, 111, n° 6, 1522-1526.
- (¹¹) SCHAYES R. et BRUAYX A., Revue M.B.L.E., 1962, 5, n° 2, 6.
- (¹²) PAYEN DE LA CARANDERIE H., Thèse Paris, 1963.
- (¹³) THOMAS D.G., HOPFIELD J.J., Phys. Rev., 1959, 116, 573.
- (¹⁴) BECHAZ G. et DAVOINE F., Communication au Colloque de la
Société Française de Microscopie Electronique,
Marseille 1er, 2 et 3 Mars 1965.
- (¹⁵) DAVOINE F., GAUTHIER R., C.R. Acad.Sc.Paris, 1962, 254, 1403.
- (¹⁶) SEITZ F., Rev. Mod. Physics, 1946, 18, 384.
- (¹⁷) RABIN H. et KCLICK C.C., Phys.Rev., 1960, 117, 1005.
- (¹⁸) VARLEY J.H.O., J. Nucl.Energy, 1954, 1, 130.
Nature 1954, 174, 886.
- (¹⁹) DAVOINE F., PINARD P. et NOUAILHAT A., J.Micros.1962, 1, 93.
- (²⁰) PINARD P. et DAVOINE F., International Conference on
Luminescence, Torun, Septemb.1963
(Publié dans Acta Phys.Polon.).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1ère Partie

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

CHAPITRE I - PRINCIPE GENERAL DE L'INSTALLATION

A - Sonde Electronique

B - Dispositif Optique

CHAPITRE II - SYSTEMES ANALYSEURS

A - Etude des Phénomènes Lents

1) Spectrographe

2) Conduit de Lumière

3) Photomultiplicateurs

B - Etude des Phénomènes Rapides

C - Caractéristiques des Appareils Utilisés

CHAPITRE III - CONDITIONS D'EXCITATION ELECTRONIQUE DE L'OBJET

A - Phénomènes Lents

B - Phénomènes Rapides

2ème Partie

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE I - EXAMEN DU SULFURE DE CADMIUM

A - Etude des Phénomènes Lents

1) Bande verte

2) Bande rouge

B - Etude des Phénomènes Rapides

CHAPITRE III - EXAMEN DES HALOGENURES ALCALINS

A - Etude des Phénomènes Lents

B - Etude des Phénomènes Rapides

.../...

3ème Partie

INTERPRETATIONS THEORIQUES

CHAPITRE I - SULFURE DE CADMIUM

A - Rappels Théoriques

B - Interprétation des Résultats

CHAPITRE II - HALOGENURES ALCALINS

A - Rappels Théoriques

B - Interprétation des Résultats

1) Phénomènes Lents

2) Phénomènes Rapides

CONCLUSION

-:-:-:-

Vu :

Les Membres du Jury

CH. EYRAUD

J. D'INCAN

F. DAVOINE

P. PINARD

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 6 Mai 1965

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université
P. LOUIS

-:-:-:-

